

de10003110/pn

L1 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD  
ACCESSION NUMBER: 2000-612264 [59] WPINDEX  
DOC. NO. CPI: C2000-183348  
TITLE: Polymer-enlarged catalysts useful for homogeneous  
catalysis in membrane reactors comprise a polymer of  
butadiene and/or isoprene.  
DERWENT CLASS: A12 A97 E19 J04  
INVENTOR(S): ALLGAIER, J; BOMMARIUS, A; BURKHARDT, O; DRAUZ, K; KARAU,  
A; LIESE, A; PHILIPPE, J L; WANDREY, C; WOELTINGER, J;  
PHILIPPE, J  
PATENT ASSIGNEE(S): (DEGS) DEGUSSA-HUELS AG; (KERJ) FORSCHUNGSZENTRUM JUELICH  
GMBH  
COUNTRY COUNT: 26  
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG	MAIN	IPC
DE 10003110	A1	20000914	(200059)*		10	B01J031-06	<--
WO 2000053305	A1	20000914	(200059)	GE		B01J003-06	
RW: AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE							
W: AU CA CN CZ JP NO SG US							
AU 2000034235	A	20000928	(200067)			B01J003-06	

APPLICATION DETAILS:

PATENT NO	KIND	APPLICATION	DATE
DE 10003110	A1	DE 2000-10003110	20000126
WO 2000053305	A1	WO 2000-EP1319	20000218
AU 2000034235	A	AU 2000-34235	20000218

FILING DETAILS:

PATENT NO	KIND	PATENT NO
AU 2000034235	A Based on	WO 200053305

PRIORITY APPLN. INFO: DE 1999-19910691 19990311

INT. PATENT CLASSIF.:

MAIN: B01J003-06; B01J031-06

SECONDARY: C07B053-00; C07B061-00; C08C019-00; C08F004-02

BASIC ABSTRACT:

DE 10003110 A UPAB: 20001117

NOVELTY - Polymer-enlarged catalysts for homogeneous catalysis comprise a polymer (I) selected from: (a) linear or branched homo- or copolymers of butadiene and/or isoprene; (b) copolymers of butadiene and/or isoprene, optionally with propylene and/or styrene; and (c) block copolymers of polybutadiene and/or polyisoprene, optionally with polypropylene and/or polystyrene.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are also included for the following: (1) polymer-enlarged precatalysts comprising (I); (2) a process for producing the polymer-enlarged catalysts in which the catalysts are generated in situ from the polymer-enlarged precatalysts of (1); (3) a process for producing polymer-enlarged precatalysts, comprising binding pre-active centers to (I) or (co)polymerizing monomers having pre-active centers.

USE - The catalysts are useful for organic synthesis (e.g. hydrogen

transfer reactions, hydrogenation, aldol reaction, Mukaijama aldol reaction, Jacobsen epoxidation, Sharpless epoxidation, Diels-Alder, Heck reaction and reduction of ketones), especially for synthesis of enantiomer-enriched organic compounds, in continuous-flow reactors in which the catalyst is retained by a membrane.

ADVANTAGE - The retention of the catalysts by ultra- or nano-filtration membranes is comparable or superior to that of more expensive polysiloxane- or dendrimer-enlarged catalysts (compare WO9822415).

Dwg.0/2

FILE SEGMENT:	CPI
FIELD AVAILABILITY:	AB; DCN
MANUAL CODES:	CPI: A04-B01E; A10-E22A; A12-W11A; A12-W11K; E07-A03A; E07-A03B; E11-A; E11-D; E11-G; J04-E04; N05-B; N05-E03; N06-E



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

21 Aktenzeichen: 100 03 110.2  
22 Anmeldetag: 26. 1. 2000  
43 Offenlegungstag: 14. 9. 2000

DE 100 03 110 A 1

66 Innere Priorität:  
199 10 691. 6 11. 03. 1999

71 Anmelder:  
Degussa-Hüls AG, 60311 Frankfurt, DE;  
Forschungszentrum Jülich GmbH, 52428 Jülich, DE

72 Erfinder:  
Wöltinger, Jens, Dr., 63456 Hanau, DE; Burkhardt,  
Olaf, Dr., Kalmthout, BE; Bommarius, Andreas, Dr.,  
60596 Frankfurt, DE; Karau, Andreas, Dr., 52134  
Herzogenrath, DE; Philippe, Jean Louis, Dr., 63303  
Dreieich, DE; Drauz, Karlheinz, Prof., 63579  
Freigericht, DE; Allgaier, Jürgen, Dr., 52074 Aachen,  
DE; Liese, Andreas, Dr., 52428 Jülich, DE; Wandrey,  
Christian, Prof. Dr., 52428 Jülich, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Polymervergrößerte Katalysatoren

57 Polymervergrößerte Katalysatoren und Präkatalysato-  
ren für die katalytische organische Synthese sind dadurch  
gekennzeichnet, daß die Polymervergrößerung Polymere  
auf Basis von Isopren bzw. Butadien aufweist.  
Verfahren und Verwendung.

DE 100 03 110 A 1

Die vorliegende Erfindung richtet sich auf homogene Katalysatoren und Präkatalysatoren für die organische Synthese, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

Insbesondere sind die erfindungsgemäßen Katalysatoren dadurch ausgezeichnet, daß sie lineares oder beliebig verzweigtes vollständig gesättigtes Homo- oder Copolymerisat des Butadiens oder Isoprens aufweisen.

Katalytische Prozesse sind stöchiometrisch verlaufenden Reaktionen überlegen, da ein an der Reaktion beteiligter Stoff nicht verbraucht wird – der Katalysator. Selbst im Batchprozess könnte dieser unendlich lange für die betrachtete Reaktion eingesetzt werden, wenn nicht Verluste bei der Recyclierung oder Inaktivierungen die Katalysatorleistung mit der Zeit herabsetzen würden. Zur Minimierung der Prozeßkosten bei der im technischen Maßstab durchgeführten katalytischen Synthese kann deshalb die Begrenzung des Verlusts an Katalysator beitragen.

Bevorzugt gegenüber der normalen Katalysatorrecyclierung ist jedoch ein kontinuierlicher Prozess, bei dem der Katalysator in einem Reaktionsgefäß immobilisiert wird, während nur die Reaktanden zugefügt und die Produkte entfernt werden. Diese Verfahrensweise kann durch den Einsatz von polymervergrößerten Katalysatoren in Membranreaktoren realisiert werden (Wandrey et al. in Jahrbuch 1998, Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, VDI S. 151ff.; Wandrey et al. in Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, Vol. 2, VCH 1996, S. 832ff.; Kragl et al. Angew. Chem. 1996, 6, 684f.).

Schon verschiedentlich wurde im Stand der Technik über polymervergrößerte Katalysatoren berichtet (Reetz et al., Angew. Chem. 199, 109, 1559f.; Seebach et al., Helv. Chim. Acta 1996, 79, 1710f.; Kragl et al., Angew. Chem. 1996, 108, 684f.; Schurig et al., Chem. Ber./Recueil 1997, 130, 879f.; Bolm et al., Angew. Chem. 1997, 109, 773f.; Bolm et al. Eur. J. Org. Chem. 1998, 21f.; Baystone et al. in Speciality Chemicals 224f.; Salvadori et al., Tetrahedron: Asymmetry 1998, 9, 1479; Wandrey et al., Tetrahedron: Asymmetry 1997, 8, 1529f.; ibid. 1997, 8, 1975f.; Togni et al. J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 10274f., Salvadori et al., Tetrahedron Lett. 1996, 37, 3375f.).

In allen genannten Veröffentlichungen werden entweder aufwendig zu synthetisierende Dendrimere oder Polymere aus Polysiloxanen, Polyethylenglykole oder Polyacrylate als Polymervergrößerungen beschrieben.

In der WO 98/22415 ist ein Verfahren erwähnt, bei dem polystyrol- oder polysiloxanvergrößerte Oxazaborolidinkatalysatoren in der homogenen enantioselektiven Reduktion von Ketonen in einem Membranreaktor eingesetzt wurden. Im Ergebnis zeigte sich, daß deren Zyklenzahl (die Anzahl an Prozeßzyklen, die eine bestimmte Menge an Katalysator ohne Einbuße an Performance (ttn) erlaubt) so erheblich gesteigert werden kann.

Einige aus den im Stand der Technik bekannten polymervergrößerten Katalysatoren haben den Nachteil, daß sie im Hinblick auf eine Anwendung im technischen Maßstab relativ schwierig zu synthetisieren und damit teuer sind wie z. B. Polysiloxane und Dendrimere. Darüber hinaus besteht weiterhin die Notwendigkeit neue polymervergrößerte Katalysatoren bereitzustellen, die möglichst hohe Zyklenzahlen gewährleisten, um eine komplizierte und kostspielige Nachdosierung des Katalysators zur Aufrechterhaltung des Prozesses im Membranreaktor und eine Kontamination des Produkts mit dem Katalysator zu vermeiden.

Wie wichtig eine extrem hohe Rückhaltbarkeit eines Katalysators hinter einer Membran in Bezug auf dessen Verlust durch Ausbluten ist, zeigt die Fig. 1 anhand von einfachen polymeren Verbindungen. Erst ab einer Retention von > 99,9% erhält man Polymere, welche auch bei höheren Verweilzeiten in einem ausreichenden Maß im Reaktor zurückbleiben (Vortrag beim Dechema Arbeitsausschuß "Katalyse", gehalten am 20.01.1999). Es hat sich gezeigt, dass eine bessere Retention durch Erhöhung der Molmasse des Polymers z. B. von Polystyrol zu erzielen ist. Die höhere Molmasse bedingt jedoch wieder Viskositätsschwierigkeiten in den eingesetzten Lösungsmitteln und höhere Stoffeinsatzkosten.

Mithin war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, weitere einfach herstellbare polymervergrößerte Katalysatoren für die homogene Katalyse organischer Reaktionen zur Verfügung zu stellen.

Insbesondere sollten diese trotz Verringerung der Molmasse der Polymervergrößerung ein vergleichbares oder sogar besseres Retentionsverhalten gegenüber einer Ultra- oder Nanofiltrationsmembran verglichen mit den polymeren Katalysatoren des Standes aufweisen.

Diese und nicht näher genannte weitere Aufgaben, die sich jedoch ohne weiteres und in naheliegender Weise aus dem Stand der Technik ergeben, werden durch einen Katalysator gemäß Anspruch 1 gelöst. Bevorzugte Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Katalysatoren sind in den Ansprüchen 2 bis 5 unter Schutz gestellt. Anspruch 6 schützt Präkatalysatoren als Zwischenverbindungen der eigentlichen aktiven Katalysatoren, die Ansprüche 7–9 geeignete Verfahren zur Herstellung der Katalysatoren bzw. der Zwischenverbindungen. Anspruch 10 und 11 richten sich auf bevorzugte Verwendungen der Katalysatoren nach Anspruch 1.

Wenn im Rahmen der Erfindung von Polyisoprenen bzw. Polybutadienen oder deren Copolymeren die Rede ist, so sind regelmäßig die aus der Polymerisation von Butadien und Isopren gewonnenen Polymere gemeint, bei denen die Doppelbindungen z. B. durch Hydrieren nach den Methoden des Standes der Technik gesättigt wurden, sofern nichts anderes geschrieben steht.

Im Rahmen der Erfindung versteht man unter Katalysator die eigentliche polymervergrößerte aber aktive Spezies. Diese sind meistens nicht sonderlich stabil, weshalb sie aus sogenannten Präkatalysatoren – Vorstufen des eigentlichen Katalysators – hergestellt und zur Reaktion eingesetzt werden. Unter Präkatalysator wird deshalb eine erfindungsgemäß polymervergrößerte Vorgängerverbindung des Katalysators verstanden, z. B. ein lagerstabiler polymervergrößerter Ligand oder mit Schutzgruppen versehener polymervergrößerter Katalysator oder die Katalysatorvorstufe, welche noch Doppelbindungen im Polymerrückrat aufweist. Wie gesagt wird aus diesen Präkatalysatoren der eigentliche Katalysator erst gebildet. Als aktives Zentrum wird die Einheit des polymervergrößerten Katalysators betrachtet, die ohne Polymeranbindung die eigentlich für diese Reaktion aktive Spezies darstellt. Definitionsgemäß spricht man deshalb im Rahmen der Erfindung aber analog zu den Katalysatoren von einem präaktiven Zentrum im Präkatalysator.

Dadurch, daß die Polymervergrößerung des Katalysators ein lineares oder beliebig verzweigtes Homo- oder Copolymerisat aus Butadien und/oder Isopren oder ein Copolymerisat aus Butadien und/oder Isopren ggf. mit Propylen und/oder Styrol oder ein Blockcopolymerisat aus Polybutadien und/oder Polyisopren ggf. mit Polypropylen und/oder Poly-

styrol aufweist, gelangt man in nicht vorhersehbarer Weise zu gegenüber dem Stand der Technik verbesserten Katalysatoren.

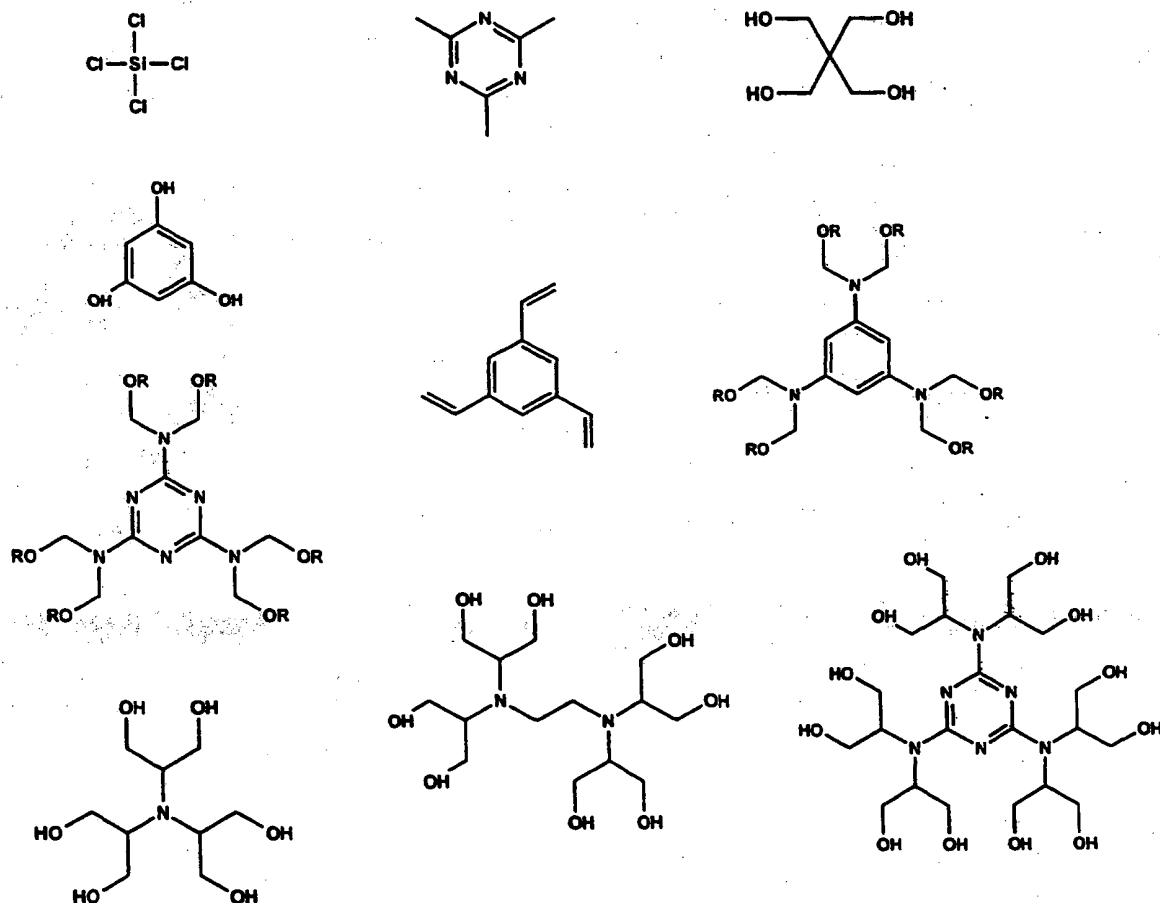
Polymere auf Basis von Butadien oder Isopren besitzen gegenüber Polystyrol und Polysiloxanen den Vorteil, daß sie in Lösung bei vergleichbarer Molmasse ein wesentlich höheres hydrodynamisches Volumen aufweisen. Dadurch zeigen sie ein besseres Retentionsverhalten bzgl. der im Membranreaktor eingesetzten Ultra- bzw. Nanofiltrationsmembranen (Tab. 1/Fig. 2).

Bei Polybutadien oder Polyisopren ist es möglich, neben der 1,4-Polymerisation auch eine 1,2-Polymerisation zu initiieren. Im allgemeinen bilden sich Gemische mit einer Bandbreite zwischen 1,2- und 1,4-Verknüpfung (Lit. Fetters et al. in *Advances in Polymer Science* 56, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1984, S. 51, 56). Die Polymervergrößerung kann im Rahmen der Erfindung beliebig verknüpftes Polybutadien bzw. Polyisopren aufweisen.

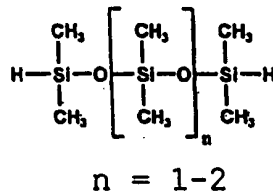
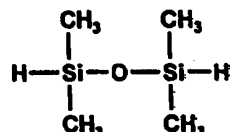
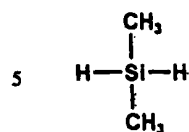
Wie gezeigt besitzen schon die linearen Vertreter der erfindungsgemäßen Polymervergrößerungen deutliche Vorteile gegenüber den Polymervergrößerungen des Standes der Technik. Darüber hinaus ist der Gewinn an Retentionsvermögen noch weiter zu steigern, wenn in den Polymeren mindestens eine Verzweigung eingebaut ist. Unter Verzweigung ist im Rahmen der Erfindung die Tatsache gemeint, daß von einer Stelle des Polymers aus mindestens drei Polymerstränge abzweigen. Diese Maßnahme führt zu einer Versteifung des Polymerrückrats, wodurch offensichtlich ein Durchrutschen durch die Poren der Membran noch effektiver unterdrückt wird (Tab. 2).

Es lassen sich beliebig viele solcher Verzweigungen einbauen bis hin zu den dendritischen Ausgestaltungen, doch ist der Einbau einer Verzweigungsstelle besonders bevorzugt, da in Relation zum Syntheseaufwand der Gewinn an Retentionsvermögen bei diesem Schritt am größten ist und mit weiterfortschreitender Verzweigung immer geringfügiger ansteigt. Als Verzweigungsstelle können im Prinzip alle dem Fachmann für diesen Zweck in Frage kommenden Verzweigungsmöglichkeiten herangezogen werden. Eine Übersicht über bevorzugte Verzweigungseinheiten und die Möglichkeit der Synthese bietet die WO 97/06201 sowie Vettters et al., *Macromolecules* 1980, 13, 191f.; *ibid.* 1978, 11, 668f.; Quirk et al. *Pure Appl. Chem.* 1994, 31, 911f. Ganz besonders bevorzugt ist allerdings der Einbau einer Verzweigungseinheit aus im folgenden Schema 1 gezeigten Einheiten.

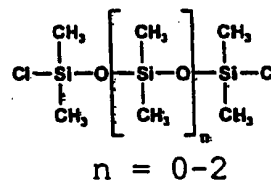
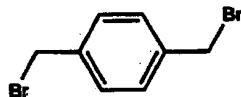
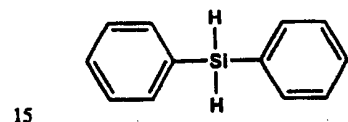
### Schema 1



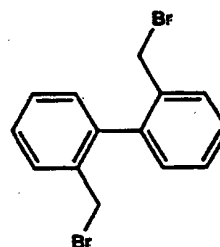
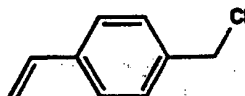
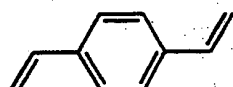
Es ist im Rahmen der Erfindung bevorzugt, Katalysatoren bereitzustellen, bei denen zwischen der Polymervergrößerung und dem aktiven Zentrum ein Spacer eingebaut ist. Der Spacer dient dazu, einen Abstand zwischen aktivem Zentrum und Polymer aufzubauen, um gegenseitige für die Reaktion nachteilige Wechselwirkungen abzumildern bzw. auszuschalten. Im Prinzip können alle für den Fachmann für diesen Zweck in Frage kommenden Spacer benutzt werden. Eine geeignete Übersicht bietet folgendes Schema 2.



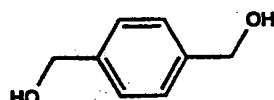
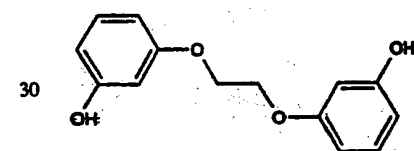
10



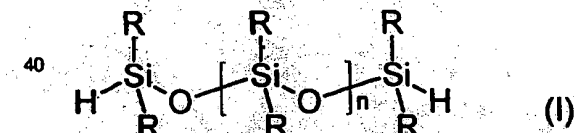
20



25



35 Die Auswahl richtet sich nach der Möglichkeit, die Spacer einerseits gut an das präaktive Zentrum andererseits an das Polymer koppeln zu können. Bevorzugt sind jedoch Spacer wie z. B. 1,4'-Biphenyl, 1,2-Ethylen, 1,3-Propylen, PEG-(2-10),  $\alpha,\omega$ -Siloxanylen oder 1,4-Phenylen sowie  $\alpha,\omega$ -1,4-Bisethylenbenzol. Besonders bevorzugt sind Spacer, welche ausgehend von Siloxanen der allgemeinen Formel I



45

R: Me, Et  
 $n = 0-10$

50 erhältlich sind. Diese lassen sich unter Hydrosilylierungsbedingungen (Übersicht über die Hydrosilylierungsreaktion von Ojima in The Chemistry of Organic Silicon Compounds, 1989 John Wiley & Sons Ltd., 1480-1526) leicht an die Doppelbindungen in den Polymeren und geeignete funktionelle Gruppen der präaktiven Zentren binden.

55 Als aktives Zentrum in den polymervergrößerten Katalysatoren eignet sich jeder dem Fachmann geläufige niedermolekulare Katalysator auf dem Gebiet der organischen Synthese. Eine geeignete Übersicht bieten hier Noyori in Asymmetric Catalysis In Organic Synthesis, Wiley-Interscience Publication 1994, Kapitel 2, 4, 5, Ojima in Catalytic Asymmetric Synthesis, Wiley-VCH, 1993, Bolm und Beller in Transition Metals for Organic Synthesis, Vol. II, Kap. 1 und 2, VCH, 1998.

60 Bevorzugt sind allerdings Katalysatoren aus der Gruppe der Katalysatoren für die Transferhydrierung und die Hydrierung mit elementarem Wasserstoff, ebenso Katalysatoren für die Aldolreaktion und Mukaiyama-Aldolreaktion, der Dialkyladdition an Carbonylgruppen, der Jacobsen-Epoxydierung, der Sharpless-Dihydroxylierung, der Diels-Alder und Hetero-Diels-Alder Reaktion, der enantioselektiven Anhydridöffnung, der Reduktion von Ketonen mit Hydriden und der Heck-Reaktion.

65 Besonders bevorzugt sind Katalysatoren, für die Reduktion von Ketonen mit Hydriden über Taddol-Liganden (Seebach, Helv. Chim. Acta, 1996, 79, 1710f.), für die Epoxydierung von Doppelbindungen mit chiralen Salen-Komplexen (Salvadori, Tetrahedron Lett., 37, 1996, 3375f.), Sharpless-Epoxydierung mit Dihydrochinidinen (Bolm, Angew. Chem., 1997, 773f.), für die Dialkylzinkaddition mittels 1,2-Diaminoalkohole (Wandrey, Tetrahedron: Asymmetry, 1997, 8, 1529f.) und für die katalytische Hydrierung mittels chiraler 1,2-Diphosphan-Liganden, wie z. B. DIOP, DIPAMP, BPPFA, BPPM, CHIRAPHOS, PROPHOS, NORPHOS, BINAP, CYCPHOS, SKEWPHOS (BDPP), DEGPPOS, DuPHOS und PNP.

Ganz besonders bevorzugt sind Katalysatoren, welche in der BP 305180 genannt sind.  
Äußerst bevorzugt ist 2-(Hydroxydiphenylmethyl)-pyrrolidin-4-ol als aktives Zentrum.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein polymervergrößerter Präkatalysator, welcher als Polymervergrößerung ein lineares oder beliebig verzweigtes Homo- oder Copolymerisat aus Butadien und/oder Isopren oder ein Copolymerisat aus Butadien und/oder Isopren ggf. mit Propylen und/oder Styrol oder ein Blockcopolymerisat aus Polybutadien und/oder Polyisopren ggf. mit Polypropylen und/oder Polystyrol aufweist. Der Ausdruck Präkatalysators umfaßt auch die polymervergrößerten Katalysatoren, welche noch Doppelbindungen im Polymeranteil aufweisen.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von polymervergrößerten Katalysatoren. Diese können nach dem Fachmann geläufigen Methoden aus den erfindungsgemäßen Präkatalysatoren hergestellt werden.

Besonders bevorzugt ist ein Verfahren, bei dem der eigentliche Katalysator aus einem erfindungsgemäßen Präkatalysator in situ hergestellt wird und ohne vorherige Isolierung zur eigentlichen Reaktion eingesetzt werden kann.

Die Herstellung der Präkatalysatoren wiederum kann nach dem Fachmann geläufigen Methoden erfolgen. Bevorzugt kann sie nach zwei unterschiedlichen Vorgehensweisen durchgeführt werden. Einerseits bietet sich die Möglichkeit an, die präaktiven Zentren an die erfindungsgemäße Polymervergrößerung zu binden oder Monomere, welche bereits das präaktive Zentrum aufweisen, nach dem Fachmann geläufigen Methoden ggf. mit anderen erfindungsgemäßen Monomeren zu co-/polymerisieren.

Besonders bevorzugt ist es, ein Verfahren zu wählen, bei dem man die Polymervergrößerung mit den präaktiven Zentren über einen Spacer verbindet (siehe als Beispiel Schema 3).

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren in der organischen Synthesen.

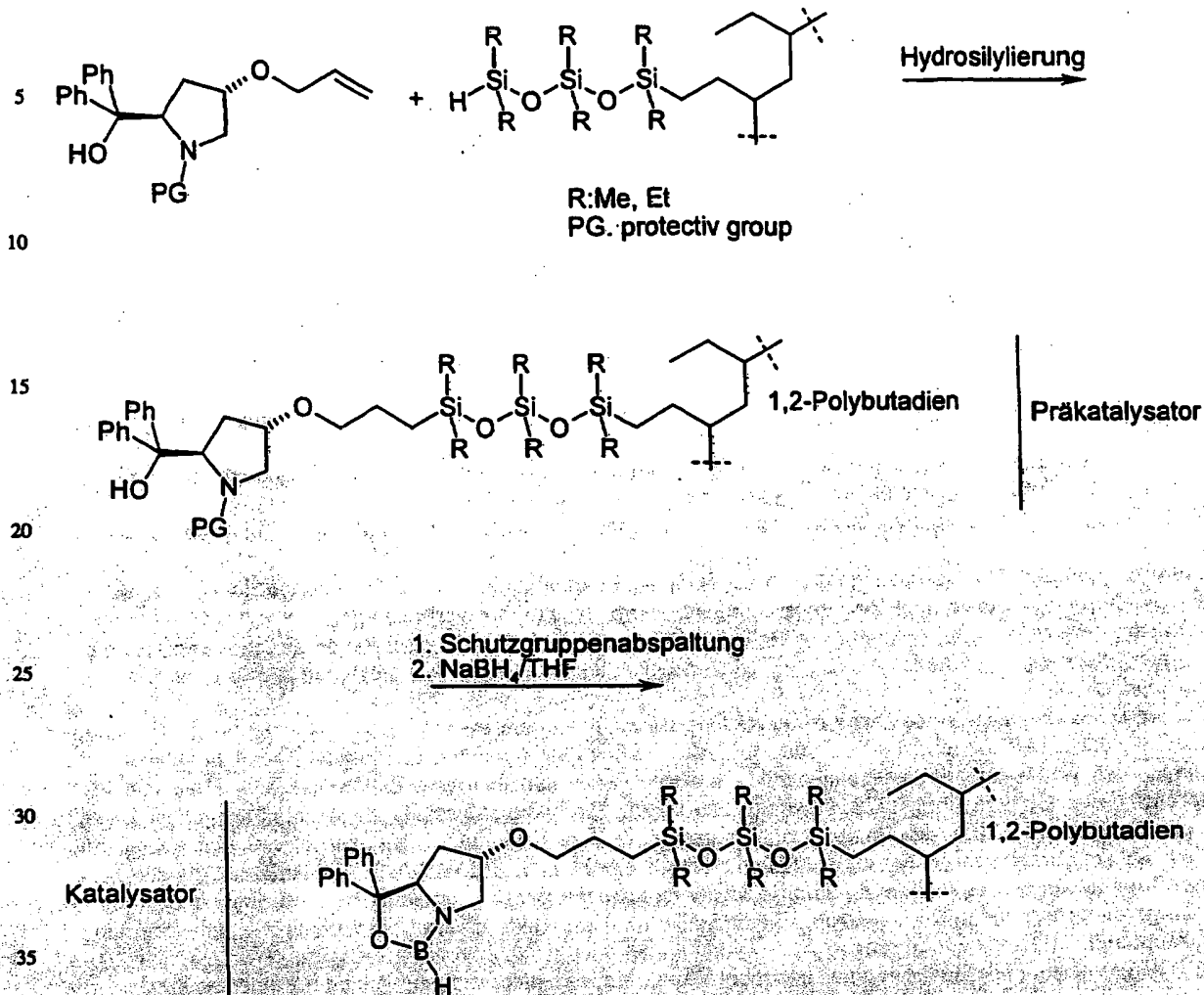
In einer bevorzugten Ausführungsform verwendet man einen chiralen enantiomerenangereicherten Katalysator dieser Erfindung in Synthesen zur Herstellung enantiomerenangereicherter organischer Verbindungen.

Ganz besonders bevorzugt ist die Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysators in Synthesen, bei denen der Katalysator in einem Reaktor eingeschlossen wird, während niedermolekulare Stoffe dem Reaktor zugeführt werden oder ihn verlassen können.

In einer äußerst bevorzugten Ausgestaltung ist dieser Reaktor ein Membranreaktor.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Prä- und Katalysatoren kann nach dem Fachmann geläufigen Methoden erfolgen. Z. B. lassen sich die Polymervergrößerungen mit oder ohne Verzweigungen nach WO 97/06201 sowie Fetters et al., *Macromolecules* 1980, 13, 191f.; *ibid.* 1978, 11, 668f.; Quirk et al. *Pure Appl. Chem.* 1994, 31, 911f. herstellen. Diese werden anschließend an das aktive Zentrum oder an den das aktive Zentrum enthaltenden Spacer gebunden. Dies kann ebenfalls nach den dem Fachmann geläufigen Methoden erfolgen. Die Doppelbindungen des ungesättigten Polymers bieten vielfältige Möglichkeiten der Anbindung durch Additionsreaktionen (radikalisch, ionisch, konzertiert) oder Additionsreaktionen gefolgt von Substitutionsreaktionen, je nachdem ob die am aktiven Zentrum vorhandene zur Anbindung geeignete Gruppe sich sofort zur Einführung in das Polymer eignet oder nicht. Bevorzugt kann eine Hydratisierung, Epoxidierung, Hydroxylierung, Hydrosilylierung, Hydroborierung, Kupplungsreaktionen, welche Pd- oder Ni-katalysiert sein können, o. a. angewandt werden. Geeignete Übersichten über mögliche Doppelbindungsreaktionen bietet Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1986, S. 244f.; Carruthers, *Some modern methods of organic synthesis*, third ed., Cambridge University Press, S. 63f.; Carey, Sundberg in *Organische Chemie*, VCH Weinheim 1995, S. 329f.

Zur Verdeutlichung sei folgendes Schema 3 gezeigt:



Ein zusätzlicher Vorteil der erfindungsgemäßen Katalysatoren ist, dass sie sehr variabel aufgebaut werden können, da eine breite Palette von Spacern und aktiven Zentren zur Anknüpfung an die Doppelbindungen des Polymers zur Verfügung stehen. Im Rahmen der Erfindung und des fachmännischen Wissens kann das Polymer, der Spacer und das aktive Zentrum variable an die zu katalysierende Reaktion angepaßt werden.

Anhand von Retentionsmessungen einzelner Polymere läßt sich der Vorteil der erfindungsgemäßen Polymere erkennen.

Tab. 1 zeigt das Retentionsverhalten von linearem Polybutadien im Vergleich zu linearem Polystyrol für eine MPS-U20-S-Membran® der Firma Koch (Ausschlußgrenze 20000 g/mol).



Tab. 1: Retention von Polystyrol vs Polybutadien

Polymer	Molmasse	Retention
Polystyrol	150000	99,99%
	100000	99,95%
	70000	99,91%
	42000	99,91%
	30000	99,90%
	10000	94,90%
	5000	81,95%
Polybutadien-(1,4)	51600	99,95%
	34700	99,90%
	28700	99,90%
	16500	99,84%

Es ist zu erkennen (vgl. auch Fig. 2), daß eine entsprechend gute Zurückhaltung im Falle des Polybutadiens schon bei einer wesentlich geringeren Molmasse der Polymere erreicht wird. Dieser Effekt ist auf die geringere Molmasse des Butadiens im Vergleich zum Styrol zurückzuführen. Rechnet man den durch den Molmassenunterschied von einem Faktor 2 bedingten Größenunterschied der Polymere heraus, so ergibt sich eine vergleichbar gute Retention von Polybutadien gegenüber Polystyrol. Es ist trotzdem überraschend aber nicht weniger vorteilhaft, daß offensichtlich das hydrodynamische Volumen beider Polymere bei vergleichbarer Kettenlänge übereinstimmt. Durch diese Tatsache spart man allerdings Einsatzstoffkosten für die Generierung der Polymere, da die Stoffkosten nach Gewicht bezahlt werden.

Aus Tab. 1 erkennt man, daß das Retentionsvermögen von Polystyrol gesteigert werden kann, wenn dessen Molmasse erhöht wird. Dadurch ergeben sich jedoch Viskositätsprobleme. Aufgrund der gleichguten Retention von Polybutadien verglichen mit Polystyrol bei etwa halber Molmasse treten diese Nachteile bei gegebener Retention erst bei doppeltem Molekulargewicht auf. So ist bei einer bestimmten Retentionsrate eine höhere Dosierung mit Katalysator möglich, was eine bessere Raum/Zeit-Ausbeute bedingt.

Setzt man verzweigte Polybutadiene ein, so ergibt sich gegenüber der linearen Ausgestaltung ein nochmals besseres Retentionsverhalten (Tab 2).

Tab. 2: Retention von linearem vs verzweigtem Polybutadien

Molmasse (rechnerisch)	Molmasse (nach GPC)	Form	Retention
4700	9279	linear	96,92
4300	7100	4-Arm-Stern*	98,03

\*: Si-Atom als Verzweigungsstelle; 4 Polymere mit Molmasse 1000 g/mol abzweigend

Ein Vorteil, den Polybutadiene und Polyisoprene gegenüber Polysiloxanen, Polystyrolen und Polyacrylaten und Polyethylenglykolen besitzen ist der, dass nach der Polymerisation im Polymer pro eingesetztem Monomer eine Doppelbindung für eine potentielle Anbindung der aktiven Zentren vorhanden ist. Über das Verhältnis der Konzentrationen der Reaktionspartner läßt sich so leicht die Anzahl der aktiven Zentren im Polymerstrang einstellen. Auch die umgekehrte Vorgehensweise ist möglich. So kann man zuerst die Doppelbindungen partiell hydrieren, so daß durch den Hydrierungsgrad der Funktionalitätsgrad eingestellt wird. Alle verbleibenden Doppelbindungen werden dann in aktive Zentren überführt. Bei allen anderen Polymeren, welche im Stand der Technik bekannt sind, ist mit Ausnahme von Polyacrylaten eine Copolymerisation mit speziell für die Anbindung modifizierten Monomeren notwendig. Gegenüber Polyacrylaten besteht der Vorteil, daß die Anbindung an das ungesättigte Polyisopren bzw. -butadien über eine stabile kovalente Bindung erfolgen kann, wohingegen in Polyacrylaten eine hydrolyseempfindliche Esterbindung geknüpft werden muß.

Polybutadien und Polyisopren aufweisende polymervergrößerte Katalysatoren für die homogene Katalyse sind den

lich für die gezeigten Vorteile im Hinblick auf deren Anwendung im Membranreaktor durchführen lassen. Sie führen dazu, dass sich stabile technische Prozesse in kostengünstiger Weise im Membranreaktor durchführen lassen.

Der Ausdruck homogen bezeichnet im Rahmen der Erfindung den Ausschluß des Vorliegens von getrennten Phasen.

- 5 Die Phasen sind dann als getrennt zu betrachten, wenn mit bloßem Auge sichtbar zwei oder mehr Phasen vorliegen. Gele sind als eine Phase zu werten.

Die erfindungsgemäßen Polymervergrößerungen können eine beliebige Taktizität aufweisen.

Die vorgestellten Katalysatoren und Präkatalysatoren können sowohl achiraler wie chiraler Natur sein und demgemäß chirale, achirale oder racemische Stoffe generieren.

- 10 Enantiomerenangereichert bezeichnet im Rahmen der Erfindung das Vorliegen eines Enantiomers im Überschuß gegenüber seiner optischen Antipode.

## Beispiele

- 15 1. Umsetzung von Hexamethylsiloxan mit N-Z-geschütztem 2-(Hydroxydiphenylmethyl)-pyrrolidin-4-yl-allylether

1,43 mmol N-Z-2-(Hydroxydiphenylmethyl)-pyrrolidin-4-yl-allylether werden in 50 ml absolutem Tetrahydrofuran gelöst und bei Raumtemperatur mit 10 Äquivalenten Hexamethyltrisiloxan versetzt. 3 ml einer 10 prozentigen Lösung des Wilkinson-Katalysators (in Tetrahydrofuran) werden hinzugegeben. Unter Schutzgas wird zwei Stunden gerührt. 20 Das Lösungsmittel und das überschüssige Hexamethyltrisiloxan wird am Rotationsverdampfer und im Hochvakuum abgezogen. Das Rohprodukt kann ohne weitere Reinigung in die Folgereaktion eingesetzt werden.

## 2. Partielle Hydrierung eines Polybutadien-(1,2)

- 25 3,3 g eines Polybutadien-(1,2) der Molmasse 20000 g/mol werden in 200 ml Toluol gelöst und mit 580 mg Wilkinson-Katalysator versetzt. Der Reaktor wird mit 50 bar Wasserstoff gefüllt und man rührt vier Stunden bei 25°C. Die Reaktionslösung wird entnommen. Man schüttelt die Reaktionslösung mit 100 ml ges. NaHCO<sub>3</sub> Lösung und trocknet die organische Phase nach Phasentrennung mit Natriumsulfat. Das Toluol wird abgezogen. Durch NMR-Spektroskopie wird der Anteil der Doppelbindungen auf 21% errechnet.

## 3. Verbinden des Polymeren mit dem aktiven Zentrum

- 100 mg des nach 2. dargestellten partiell hydrierten Polybutadiens werden mit dem Rohprodukt aus 1. in 50 ml THF gelöst. 10 mg des Hydrosilylierungskatalysators Pt(COD)Cl<sub>2</sub> werden hinzugegeben. Man rührt bei Raumtemperatur 35 43 h. Das Lösungsmittel wird abgezogen. Danach wird ein 10 ml Membranreaktor vorbereitet, indem eine Nanofiltrationsmembran (MPF-50-Membran® der Firma Koch (Ausschlußgrenze 700 g/mol) eingelegt wird. Über eine Wechselkolbenpumpe P-500 der Firma Pharmacia werden 10 ml frisch destillierten Tetrahydrofuran pro Stunde durch den Reaktor geleitet, so dass eine Verweilzeit von 1 h eingestellt wird. 24 h wird die Membran auf diese Weise mit Tetrahydrofuran gespült. Das Rohprodukt der Reaktion wird über eine Wechselkolbenpumpe in den Reaktor eingespült. Man läßt 48 h mit 40 Tetrahydrofuran spülen um den niedermolekularen Anteil abzutrennen. Das Retentat wird dem Reaktor entnommen. Über die NMR-Spektroskopie wird das Verhältnis der Aromatensignale zu den Signalen im Bereich zwischen 2,5 und 0,5 ppm bestimmt. Das Retentat wird nochmals, wie oben beschrieben, in einen Membranreaktor eingespült. Es wird nochmals 48 h mit Tetrahydrofuran gespült. Erneut wird aus dem Retentat das Verhältnis der oben angegebenen Signalebereiche bestimmt. Ein Vergleich der Signalintensitäten ergibt eine nur sehr geringe Verschiebung zugunsten der Signale 45 im Bereich zwischen 2,5 und 0,5 ppm. Damit ergibt sich, dass der niedermolekulare Anteil vollständig abgetrennt ist und dass die Aromatensignale bedingenden Katalysatoreinheiten fest am Polymer gebunden sein müssen.

## 4. Retentionsmessung mit Polymeren (Fig. 1)

- 50 In einen 10 ml Membranreaktor wird eine Nanofiltrationsmembran (MPF-U50-Membran® der Firma Koch (Ausschlußgrenze 700 g/mol) eingelegt. Über eine Wechselkolbenpumpe P-500 der Firma Pharmacia werden 10 ml frisch destillierten Tetrahydrofuran pro Stunde durch den Reaktor geleitet, so dass eine Verweilzeit von 1 h eingestellt wird. 24 h wird die Membran auf diese Weise mit Tetrahydrofuran gespült. Danach werden 625,5 mg Polystyrolstandard 70.000 der Firma Fluka über die Kolbenpumpe in den Reaktor gespült. Weitere 72 h wird Tetrahydrofuran mit einem Fluß von 55 10 ml/h durch den Reaktor geleitet. Anschließend wird der Reaktor geöffnet und das Retentat entnommen. Man erhält 602 mg Retentat und 15 mg Permeat. Dieses entspricht einer Retention von 99,96% für den eingesetzten Polystyrolstandard.

## 5. Retentionsmessung mit Polymeren mit der Ultrafiltrationsmembran (Fig. 2)

- 60 In einen 10 ml Membranreaktor wird eine Ultrafiltrationsmembran (MPS-U20-S-Membran® der Firma Koch (Ausschlußgrenze 20000 g/mol) eingelegt. Über eine Wechselkolbenpumpe P-500 der Firma Pharmacia werden 10 ml frisch destillierten Tetrahydrofuran pro Stunde durch den Reaktor geleitet, so dass eine Verweilzeit von 1 h eingestellt wird. 24 h wird die Membran auf diese Weise mit Tetrahydrofuran gespült. Danach werden 739,2 mg Polystyrolstandard 65 100.000 der Firma Fluka über die Kolbenpumpe in den Reaktor gespült. Weitere 71 h wird Tetrahydrofuran mit einem Fluß von 10 ml/h durch den Reaktor geleitet. Anschließend wird der Reaktor geöffnet und das Retentat entnommen. Man erhält 715 mg Retentat und 11,2 mg Permeat. Dieses entspricht einer Retention von 99,95% für den eingesetzten Polystyrolstandard. Für die Polymere mit anderen Molmassen wurde ähnlich verfahren.

1. Polymervergrößerter Katalysator für die homogene Katalyse, dadurch gekennzeichnet, daß dieser als Polymervergrößerung ein lineares oder beliebig verzweigtes Homo- oder Copolymerisat aus Butadien und/oder Isopren oder ein Copolymerisat aus Butadien und/oder Isopren ggf. mit Propylen und/oder Styrol oder ein Blockcopolymerisat aus Polybutadien und/oder Polyisopren ggf. mit Polypropylen und/oder Polystyrol aufweist. 5
2. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymervergrößerung beliebig verknüpftes Polybutadien bzw. Polyisopren aufweist.
3. Katalysator nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymervergrößerung eine Verzweigungsstelle aufweist. 10
4. Katalysator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der Polymervergrößerung und dem aktiven Zentrum ein Spacer eingebaut ist.
5. Katalysator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß dieser als aktives Zentrum einen Katalysator ausgewählt aus der Gruppe der Oxazaborolidine, TADDOL, Salene, Chinidine, 1,2-Aminoalkohole und 1,2-Diphosphane aufweist. 15
6. Polymervergrößerter Präkatalysator, dadurch gekennzeichnet, daß dieser als Polymervergrößerung ein lineares oder beliebig verzweigtes Homo- oder Copolymerisat aus Butadien und/oder Isopren oder ein Copolymerisat aus Butadien und/oder Isopren ggf. mit Propylen und/oder Styrol oder ein Blockcopolymerisat aus Polybutadien und/oder Polyisopren ggf. mit Polypropylen und/oder Polystyrol aufweist.
7. Verfahren zur Herstellung von polymervergrößerten Katalysatoren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man diese in situ aus polymervergrößerten Präkatalysatoren gemäß Anspruch 6 generiert. 20
8. Verfahren zur Herstellung von polymervergrößerten Präkatalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man die präaktiven Zentren an die Polymervergrößerung gemäß Anspruch 1 bindet oder Monomere, welche präaktive Zentren aufweisen, co-/polymerisiert.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymervergrößerung mit den präaktiven Zentren über einen Spacer verbunden ist. 25
10. Verwendung des Katalysators gemäß Anspruch 1 in der organischen Synthesen.
11. Verwendung eines chiralen enantiomerenangereicherten Katalysators gemäß Anspruch 1 in einer Synthese zur Herstellung enantiomerenangereicherter organischer Verbindungen.
12. Verwendung nach Anspruch 10 und/oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Synthese in einem Reaktor durchführt, in dem der Katalysator eingeschlossen ist, während niedermolekulare Stoffe dem Reaktor zugeführt werden oder ihn verlassen können. 30

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

35

40

45

50

55

60

65



Fig. 1

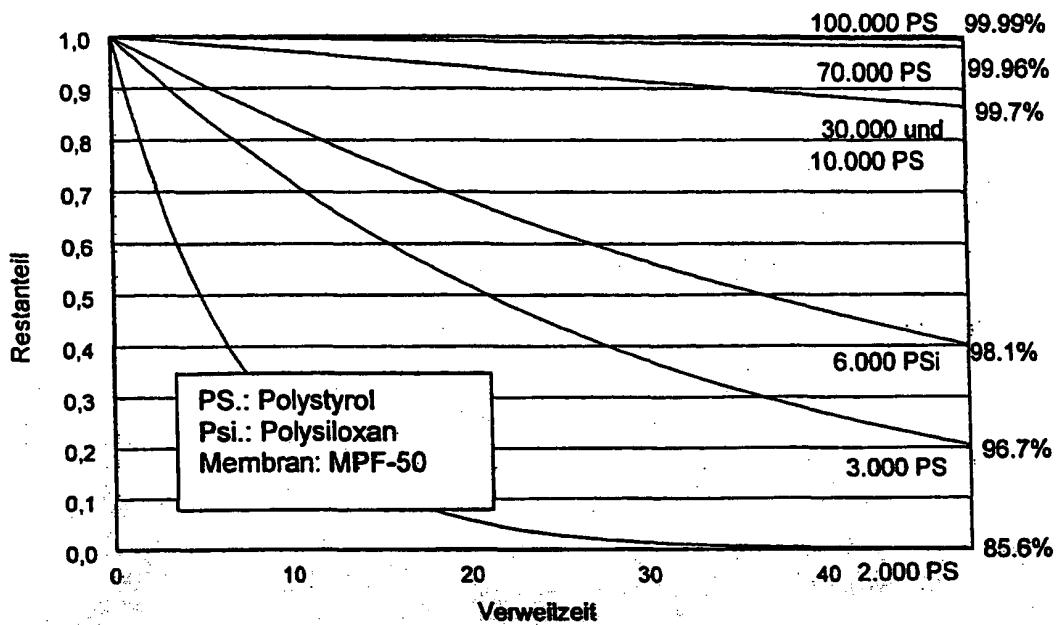


Fig. 2

